

19.12.02

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2002年 1月 8日

REC'D 21 FEB 2003

出願番号
Application Number:

特願2002-001848

[ST.10/C]:

[JP2002-001848]

出願人
Applicant(s):

科学技術振興事業団
日本電気株式会社
財団法人産業創造研究所

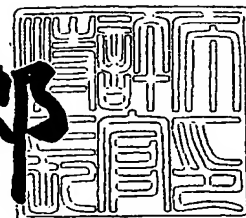
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 2月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3004153

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 NP01532-UA

【提出日】 平成14年 1月 8日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C01B 31/00

【発明の名称】 ナノグラファイト球状体とその製造方法

【請求項の数】 14

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県名古屋市天白区平針 1
 - 1 1 1 0 - 4 0 2

 【氏名】 飯島 澄男

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市東光台 2 - 8 - 3

 【氏名】 湯田坂 雅子

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市梅園 2 - 1 4 - 2 7

 【氏名】 小海 文夫

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県野田市七光台 3 4 4 - 1
 ファミリー野田 5 1 4

 【氏名】 高橋 邦充

【特許出願人】

 【識別番号】 396020800

 【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【特許出願人】

 【識別番号】 000004237

 【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【特許出願人】

 【識別番号】 000173647

【氏名又は名称】 財団法人産業創造研究所

【代理人】

【識別番号】 100093230

【弁理士】

【氏名又は名称】 西澤 利夫

【電話番号】 03-5454-7191

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009911

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0013341

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ナノグラファイト球状体とその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 複数の多角錐状の多層グラファイトがその頂点を中心にして互いに隙間なく配置された構造を有し、外形が、全体としてもしくは一部として略球形であることを特徴とするナノグラファイト球状体。

【請求項2】 複数の多角錐台状の多層グラファイトがその頂面を中心側にして互いに隙間なく配置された構造を有し、外形が全体としてもしくは一部として、中空の略球形であることを特徴とするナノグラファイト球状体。

【請求項3】 最大外形が1～1000nmであることを特徴とする請求項1または2記載のナノグラファイト球状体。

【請求項4】 略楕円球形であることを特徴とする請求項1ないし3いずれかに記載のナノグラファイト球状体。

【請求項5】 略半球形であることを特徴とする請求項1ないし3いずれかに記載のナノグラファイト球状体。

【請求項6】 グラファイト層のc軸が、略球形の表面に対して $90 \pm 30^\circ$ であることを特徴とする請求項1ないし5いずれかに記載のナノグラファイト球状体。

【請求項7】 請求項1ないし6いずれかに記載のナノグラファイト球状体の製造方法であって、1000℃以上の原子あるいはクラスター状の炭素を、5～10気圧の不活性ガス雰囲気中に放出することを特徴とするナノグラファイト球状体の製造方法。

【請求項8】 5～10気圧の不活性ガス雰囲気中で、炭素ターゲットにCO₂レーザーを照射することで、1000℃以上の原子あるいはクラスター状の炭素を発生させることを特徴とする請求項7記載のナノグラファイト球状体の製造方法。

【請求項9】 不活性ガスの種類、圧力あるいは温度を変化させることでナノグラファイト球状体の最大外形を制御することを特徴とする請求項7または8記載のナノグラファイト球状体の製造方法。

【請求項10】 請求項7ないし9いずれかの方法で得られたナノグラファイト球状体のグラファイト層を剥離することで、ナノグラファイト球状体の最大外形および形状を変化させることを特徴とするナノグラファイト球状体の製造方法。

【請求項11】 ナノグラファイト球状体のグラファイト層を剥離することで、略楕円球形あるいは略半球形のナノグラファイト球状体とすることを特徴とする請求項10記載のナノグラファイト球状体の製造方法。

【請求項12】 ナノグラファイト球状体を液溶媒中に分散させて攪拌することで、グラファイト層を剥離することを特徴とする請求項10または11記載のナノグラファイト球状体の製造方法。

【請求項13】 ナノグラファイト球状体を気体とともに容器中に閉じ込めて攪拌することで、グラファイト層を剥離することを特徴とする請求項10または11記載のナノグラファイト球状体の製造方法。

【請求項14】 ナノグラファイト球状体を2枚の平滑面の間に挟んで研磨することで、グラファイト層を剥離することを特徴とする請求項10または11記載のナノグラファイト球状体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この出願の発明は、ナノグラファイト球状体とその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、研磨材、潤滑材等として有用で、化学的に安定で柔らかく、ナノメートルオーダーの微細な球状体であるナノグラファイト球状体と、その直径および形状を制御して製造することのできるナノグラファイト球状体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】

従来より、研磨材あるいは潤滑材等として、金属、セラミックスあるいは高分子からなるナノメートルオーダーの微細な球状体が使用されている。

【0003】

これらの微細な球状体のうち、金属製のものは、製造が比較的容易で、研磨材等として適度な硬度を有しているものの、酸化され易く、化学的安定性に乏しいといった欠点がある。また、セラミックス製のものは、硬度が高すぎるために被研磨物等を傷をつけやすく、また脆いために割れやすく、さらには大きさを制御して製造するのが難しいといった欠点を有している。そして高分子製のものについては、柔らかいために被研磨物等を傷つけないものの、熱や機械的衝撃に弱いといった欠点がある。そして、これらの球状体はいずれも、他の形状に変形することが困難であり、また互いを接着するためには接着剤等や、特別な熱処理等を必要としていた。

【0004】

そこで、この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、従来技術の問題点を解消し、研磨材、潤滑材等として有用で、化学的に安定で柔らかく、ナノメートルオーダーの微細な球状体であるナノグラファイト球状体と、その直径および形状を制御して製造することのできるナノグラファイト球状体の製造方法を提供することを課題としている。

【0005】

【課題を解決するための手段】

そこで、この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、以下の通りの発明を提供する。

【0006】

すなわち、まず第1には、この出願の発明は、複数の多角錐状の多層グラファイトがその頂点を中心にして互いに隙間なく配置された構造を有し、外形が、全体としてもしくは一部として略球形であることを特徴とするナノグラファイト球状体を、そして第2には、複数の多角錐台状の多層グラファイトがその頂面を中心側にして互いに隙間なく配置された構造を有し、外形が全体としてもしくは一部として、中空の略球形であることを特徴とするナノグラファイト球状体を提供する。

【0007】

そして、この出願の発明は、上記のナノグラファイト球状体について、第3に

は、最大外形が1～1000nmであることを特徴とするナノグラファイト球状体を、第4には、略楕円球形であることを特徴とするナノグラファイト球状体を、第5には、略半球形であることを特徴とするナノグラファイト球状体を、第6には、グラファイト層のc軸が、略球形の表面に対して $90 \pm 30^\circ$ であることを特徴とするナノナノグラファイト球状体を提供する。

【0008】

一方で、この出願の発明は、第7には、上記いずれかのナノグラファイト球状体の製造方法であって、1000℃以上の原子あるいはクラスター状の炭素を、5～10気圧の不活性ガス雰囲気中に放出することを特徴とするナノグラファイト球状体の製造方法を提供する。

【0009】

さらに、この出願の発明は、上記の発明のナノグラファイト球状体の製造方法において、第8には、5～10気圧の不活性ガス雰囲気中で、炭素ターゲットにCO₂レーザーを照射することで、1000℃以上の原子あるいはクラスター状の炭素を発生させることを特徴とする製造方法を、第9には、不活性ガスの種類、圧力あるいは温度を変化させることでナノグラファイト球状体の最大外形を制御することを特徴とする製造方法を提供する。

【0010】

加えて、この出願の発明は、第10には、上記いずれかの方法で得られたナノグラファイト球状体のグラファイト層を剥離することで、ナノグラファイト球状体の大きさおよび形状を変化させることを特徴とするナノグラファイト球状体の製造方法を、第11には、ナノグラファイト球状体のグラファイト層を剥離することで、略楕円球形あるいは略半球形のナノグラファイト球状体とすることを特徴とするナノグラファイト球状体の製造方法を、第12には、ナノグラファイト球状体を液溶媒中に分散させて攪拌することで、グラファイト層を剥離することを特徴とするナノグラファイト球状体の製造方法を、第13には、ナノグラファイト球状体を気体とともに容器中に閉じ込めて攪拌することで、グラファイト層を剥離することを特徴とするナノグラファイト球状体の製造方法を、第14には、ナノグラファイト球状体を2枚の平滑面の間に挟んで研磨することで、グラフ

アイト層を剥離することを特徴とするナノグラファイト球状体の製造方法をも提供する。

【0011】

【発明の実施の形態】

この出願の発明は、上記の通りの特徴を持つものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

【0012】

まず、この出願の発明が提供するナノグラファイト球状体は、複数の多角錐状の多層グラファイトがその頂点を中心にして互いに隙間なく配置された構造を有し、外形が、全体としてもしくは一部として略球形であることを特徴としている。図1(a)～(c)に、このナノグラファイト球状体の構造の一例を模式的に例示した。(a)は、この出願の発明のナノグラファイト球状体の外形を例示した図である。(b)は、このナノグラファイト球状体の構成単位である多層グラファイトの形状を示し、(c)はその断面図である。

【0013】

より具体的には、この出願の発明のナノグラファイト球状体は、たとえば(b)に示すような多角錐A-B C D E F G状の多層グラファイトが一つの構成単位となり、この多層グラファイトが複数、(a)に示すようにその頂点Aを中心とし、底面B C D E F Gを外側にして互いに隙間なく配置されたような構造を有している。この多角錐状の多層グラファイトの底面の大きさ(たとえばB Eの長さ)は、おおよそ50～100nm程度であると考えられる。そして、全体としては、直径が1～1000nm程度のナノメートルオーダーで、(a)に示したような略球形である。なお、この出願の発明における略球形との表現は、正確には略多面形(略多面体)であって、厳密な球状を示すものではない。しかし、この出願の発明のナノグラファイト球状体は複数の多層グラファイトからなるため全体としてほぼ球状とみることができること、また、新規なグラファイト構造体としてのこの出願の発明のナノグラファイト球状体の特徴的な形状を最も適切に表現し得ることから、略球形との表現を使用している。

【0014】

このナノグラファイト球状体において、構成要素である多層グラファイト各々の底面の大きさおよび高さ等がほぼ一定である場合には、その外形は、前記のとおり全体として略球形となる。一方で、構成要素である多層グラファイトの各々の底面の大きさや高さ等が異なる場合には、一部として略球形で、全体としては様々な形状のナノグラファイト球状体が実現されることになる。たとえば、具体的には、長径が1～1000nm程度の、任意の略楕円球状等が実現される。また、このような略球形あるいは略楕円形等のナノグラファイト球状体において、構成単位である多角錐状の多層グラファイトの一部が欠如したような特異な形状のナノグラファイト球状体や、たとえば半球分だけ欠如したような、半球形のナノグラファイト球状体等も実現される。

【0015】

また、図1(a)～(c)に対応して、図2(a)～(c)に、この出願の発明のナノグラファイト球状体の構造の別の一例を模式的に例示した。このナノグラファイト球状体は、図2(b)に示したように、構成要素である多層グラファイトが多角錐台HIJKLM-BCDEFG状となっている。すなわち、図1における多角錐A-BCDEFGから先端部の多角錐A-HIJKLMが欠如した形状である。この多角錐台状の多層グラファイトの底面の大きさ（たとえばBEの長さ）は、上記と同じく、おおよそ50～100nm程度であると考えられる。そしてこの多角錐台状の多層グラファイトが、たとえばその頂面HIJKLMを中心側にし、底面BCDEFGを外側にして互いに隙間なく配置され、全体としては、(a)に示したように、直径が1～1000nmで中空の略球形を形成している。

【0016】

このような中空構造のナノグラファイト球状体においても、前記のとおり、構成要素である各多層グラファイトの底面の大きさおよび形状等がほぼ一定である場合には全体としての外形は略球形となり、構成要素である多層グラファイトの大きさおよび形状が異なる場合には、一部としての略球形で全体として様々な形状のナノグラファイト球状体が実現される。たとえば、略楕円形や略半球形、さらには特異な形状のナノグラファイト球状体等が実現される。

【0017】

そして、これらのこの出願の発明のナノグラファイト球状体において、図1(c)および図2(c)に示したように、多層グラファイトの結晶a b面は底面B C D E F Gと平行であり、結晶c軸は底面B C D E F Gに対して $90 \pm 30^\circ$ となっている。すなわち、この出願の発明のナノグラファイト球状体において、グラファイト層のc軸は、ナノグラファイト球状体の表面に対して $90 \pm 30^\circ$ であることを特徴としている。

【0018】

なお、図1(b)および図2(b)では、構成単位である多層グラファイトの多角錐あるいは多角錐台の底面形状が六角形B C D E F Gの場合を例示している。これは、グラファイトの結晶が六方晶であるために多層グラファイトの各層が六角形となることが多いためであるが、構成単位であるグラファイト層の多角錐あるいは多角錐台の底面形状は必ずしも六角錐に限定されない。また、一つのナノグラファイト球状体において、構成単位である各多層グラファイトの形状が同一である必要はなく、様々な多角錐状あるいは多角錐台状のものが混在しているもよい。

【0019】

またこの出願の発明のナノグラファイト球状体において、構成単位である各多層グラファイト間は、ファンデルワールス力でつながっている場合と、化学結合している場合とがある。この場合の化学結合は、たとえば、異なる構成単位に属するグラファイト層の端同士が炭素のs p²六員環結合で結合していてもよいし、あるいはs p²六員環結合以外の結合様式を介して結合していてもよい。

【0020】

以上のようなナノグラファイト球状体は、この出願の発明のナノグラファイトの製造方法により製造することができる。すなわち、この出願の発明のナノグラファイトの製造方法は、1000℃以上の原子あるいはクラスター状の炭素を、5～10気圧の不活性ガス雰囲気中に放出することを特徴としている。

【0021】

この1000℃以上の原子あるいはクラスター状の炭素は、たとえば、5～1

0 気圧の不活性ガス雰囲気中で、炭素ターゲットにCO₂レーザーを照射することで発生させること等が、好適な例として例示される。不活性ガスとしては、たとえば、He, Ar, Neなどの希ガス等を使用することができる。

【0022】

また、この出願の発明においては、不活性ガスの種類、圧力あるいは温度を変化させることで、ナノグラファイト球状体の最大外形を制御することが可能とされる。たとえば、不活性ガスの種類を分子量の小さいものにするほど、不活性ガスの圧力を5～10気圧程度の範囲で低くするほど、また、不活性ガスの温度を1700℃～20℃程度の範囲で低くするほど、得られるナノグラファイト球状体の最大外形を小さくすることができる。

【0023】

これによって、この出願の発明の略球状のナノグラファイト球状体および中空構造を有する略球状のナノグラファイト球状体を同時に得ることができる。

また、この出願の発明のナノグラファイト球状体は、その構造から、略球形以外にも、たとえば、略楕円球状や半球状等の多様な形状のものを製造することができる。たとえば、略楕円球状のナノグラファイト球状体は、略球状のナノグラファイト球状体における構成要素である多層グラファイトの表面層を、全体として楕円球形になるように剥がすことで、製造することができる。このとき、剥がすグラファイト層の数や剥がす位置により、任意の大きさおよび形状のナノグラファイト球状体を得ることができる。もちろん、略球状のナノグラファイト球状体の表面のグラファイト層を均一に剥がすことにより、さらに最大外形の小さなナノグラファイト球状体を製造することもできる。また、このナノグラファイト球状体の構成要素である多角錐状のグラファイト層をたとえば約半球分だけ剥がすことにより、半球状のナノグラファイト球状体等を製造することも可能である。

【0024】

グラファイト層を剥がす手段としては、様々な方法を考慮することができる。たとえば、このナノグラファイト球状体を液溶媒中に分散させ、振とう機等により激しく攪拌することで、表面のグラファイト層を1～数層ずつ剥離することが

できる。この場合の液溶媒としては、水、二硫化炭素、酸等の無機溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素やアルコール、エーテル、およびその誘導体等の有機溶媒、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）、ポリエチレン（PE）、ポリ塩化ビニル（PVC）等の高分子およびこれらの混合物等を使用することができる。また、ナノグラファイト球状体を、不活性ガス、窒素、酸素等の気体とともに容器中に閉じ込めて激しく攪拌することなどでも、表面のグラファイト層を1～数層ずつ剥離することができる。これらの攪拌には、たとえば、回転数1500rpm程度の破砕機等を利用することが簡便である。

【0025】

さらに別の手段としては、たとえば2枚の平滑面の間にナノグラファイト球状体を挟むようにして置き、ナノグラファイト球状体を研磨するようにしてこの2枚の平滑面を運動させることで、表面のグラファイト層を1～数層ずつ剥離することができる。

【0026】

以上のこの出願の発明の方法により、多様な形状のナノグラファイト球状体を製造することができる。

このようにして得られるこの出願の発明のナノグラファイト球状体は、最大外形が1～1000nmで容易に制御可能であり、全く新規なナノメートルオーダーの微細な球状体として様々な応用が可能とされる。また、このナノグラファイト球状体は、グラファイト層状構造を有するために高温で安定し、化学的耐食性にも優れている。さらにセラミックスほど硬度が高くないで脆くなく、高分子ほど柔らかくなく、適度な硬度と機械的強度とを備えている。従って、この出願の発明のナノグラファイト球状体は、たとえば、研磨材、潤滑材等として有用であり、さらに全く新しいナノグラファイト材料を提供するものである。

【0027】

以下に実施例を示し、この発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。

【0028】

【実施例】

5～10気圧で変化させたアルゴンガス雰囲気下で、炭素をターゲットとして

25 W/cm²の高パワーCO₂レーザーを照射し、4000℃以上の原子およびクラスター状の炭素を発生させたのち急冷し、生成物を回収した。

【0029】

この生成物を電子顕微鏡で観察したところ、ほぼ均一な大きさの略球形のナノグラファイト球状体を得られていることが確認された。このナノグラファイト球状体の直径は、アルゴン雰囲気気圧が5気圧から10気圧へと高くなるにしたがって、100nmから700nm程度まで大きくなることが確認された。

【0030】

アルゴン雰囲気気圧を8気圧としたときに得られたグラファイトナノ球状体の走査型電子顕微鏡（SEM）像を図3に示した。グラファイトナノ球状体の純度は90%で、収率は90%であった。また、図4にこのグラファイトナノ球状体のラマンスペクトルを、図5、6に透過型電子顕微鏡（TEM）像を例示した。図4のラマンスペクトルでは、1582、1350cm⁻¹付近にグラファイト特有のピークがみられ、このグラファイトナノ球状体がグラファイトからできていることが確認された。また、図5、6からは、ナノグラファイト球状体の表面にはいくつかのグラファイト面がの存在が確認された。ラマンスペクトルの2つのピークの強度比より、グラファイト面の大きさは50～100nm程度と推定でき、図6のTEM像と一致した。

【0031】

もちろん、この発明は以上の例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることは言うまでもない。

【0032】

【発明の効果】

以上詳しく説明した通り、この発明によって、研磨材、潤滑材等として有用で、化学的に安定で柔らかく、ナノメートルオーダーの微細な球状体であるナノグラファイト球状体と、その直径および形状を制御して製造することのできるナノグラファイト球状体の製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】

この出願の発明が提供するナノグラファイト球状体の（a）外形、（b）構成単位、および（c）構成単位の断面を、模式的に例示した図である。

【図 2】

この出願の発明が提供するナノグラファイト球状体の（a）全体像、（b）構成単位、および（c）構成単位の断面を、模式的に例示した図である。

【図 3】

この出願の発明のグラファイトナノ球状体の走査型電子顕微鏡（SEM）像を例示した図である。

【図 4】

この出願の発明のグラファイトナノ球状体のラマンスペクトルを例示した図である。

【図 5】

この出願の発明のグラファイトナノ球状体の透過型電子顕微鏡（TEM）像を例示した図である。

【図 6】

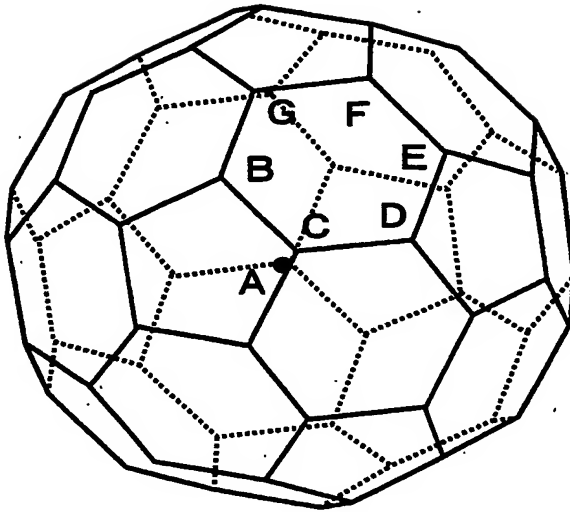
この出願の発明のグラファイトナノ球状体の透過型電子顕微鏡（TEM）像を例示した図である。

【書類名】

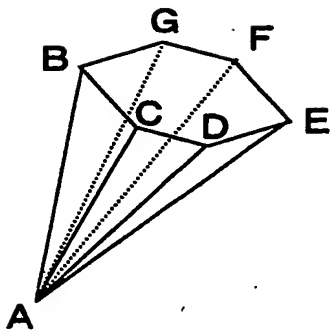
図面

【図 1】

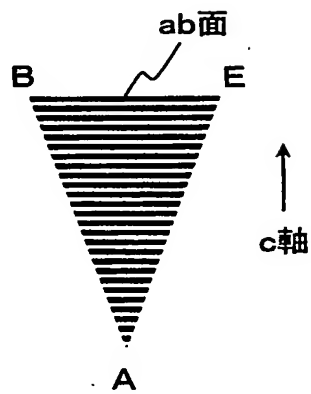
(a)



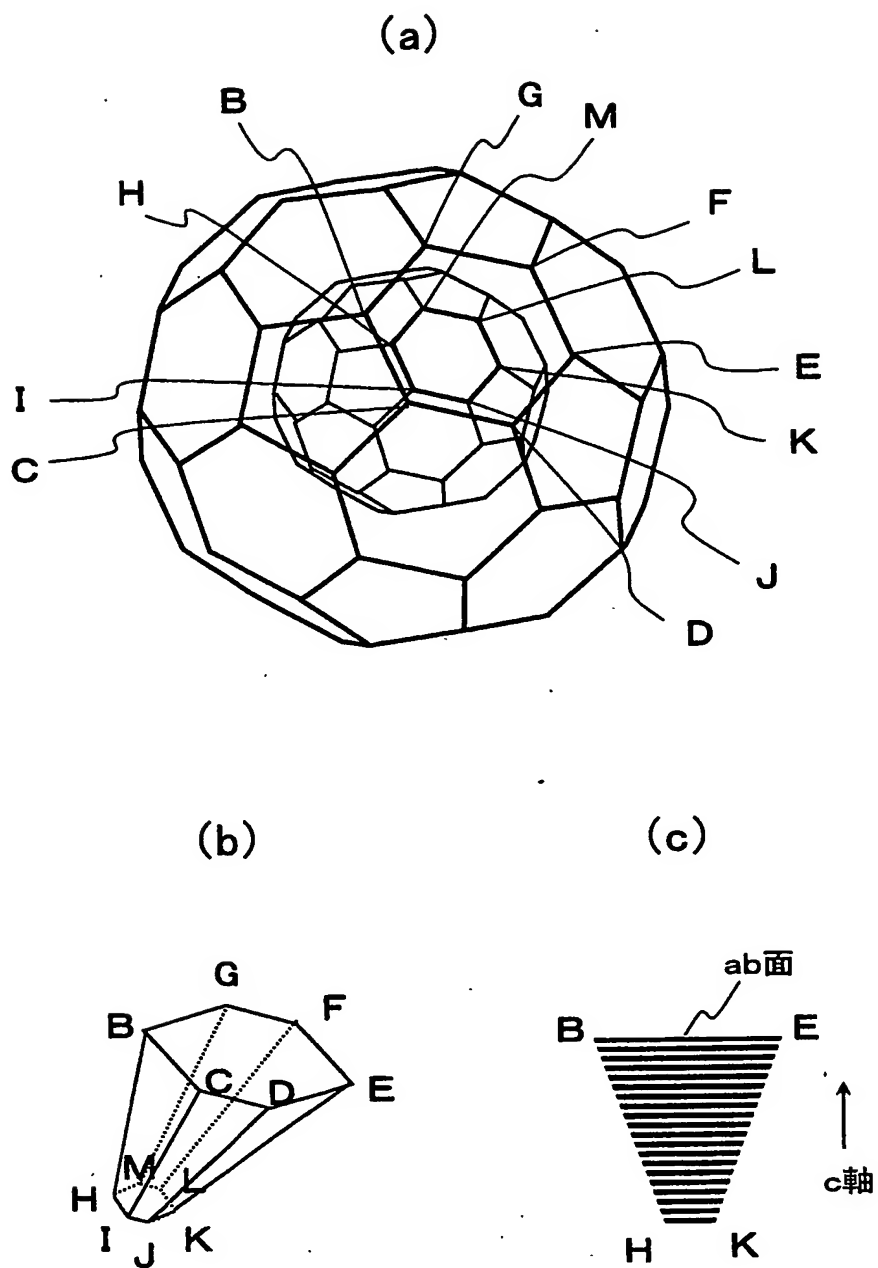
(b)



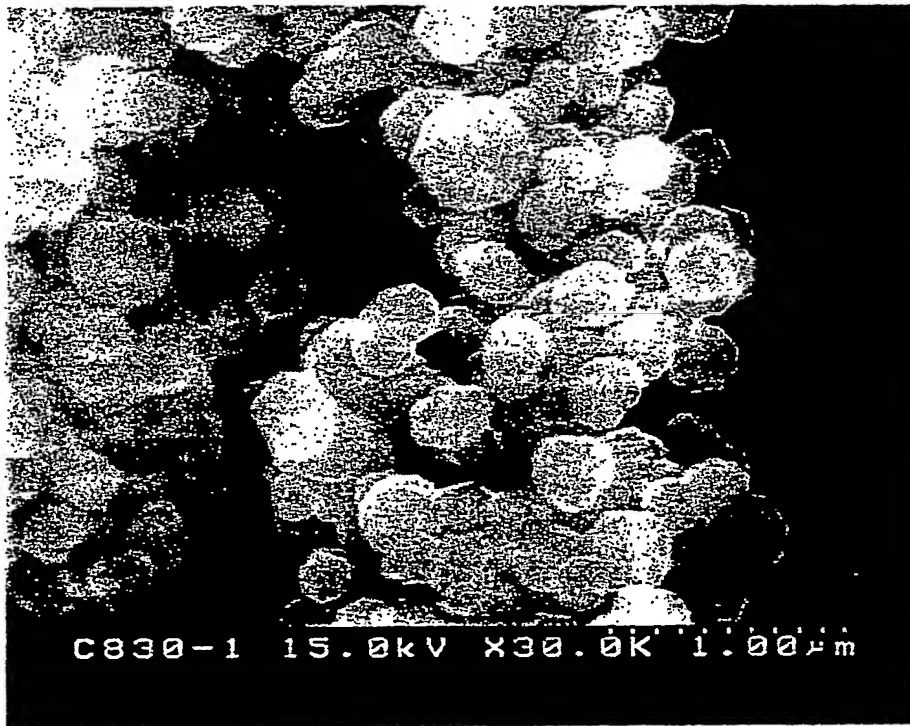
(c)



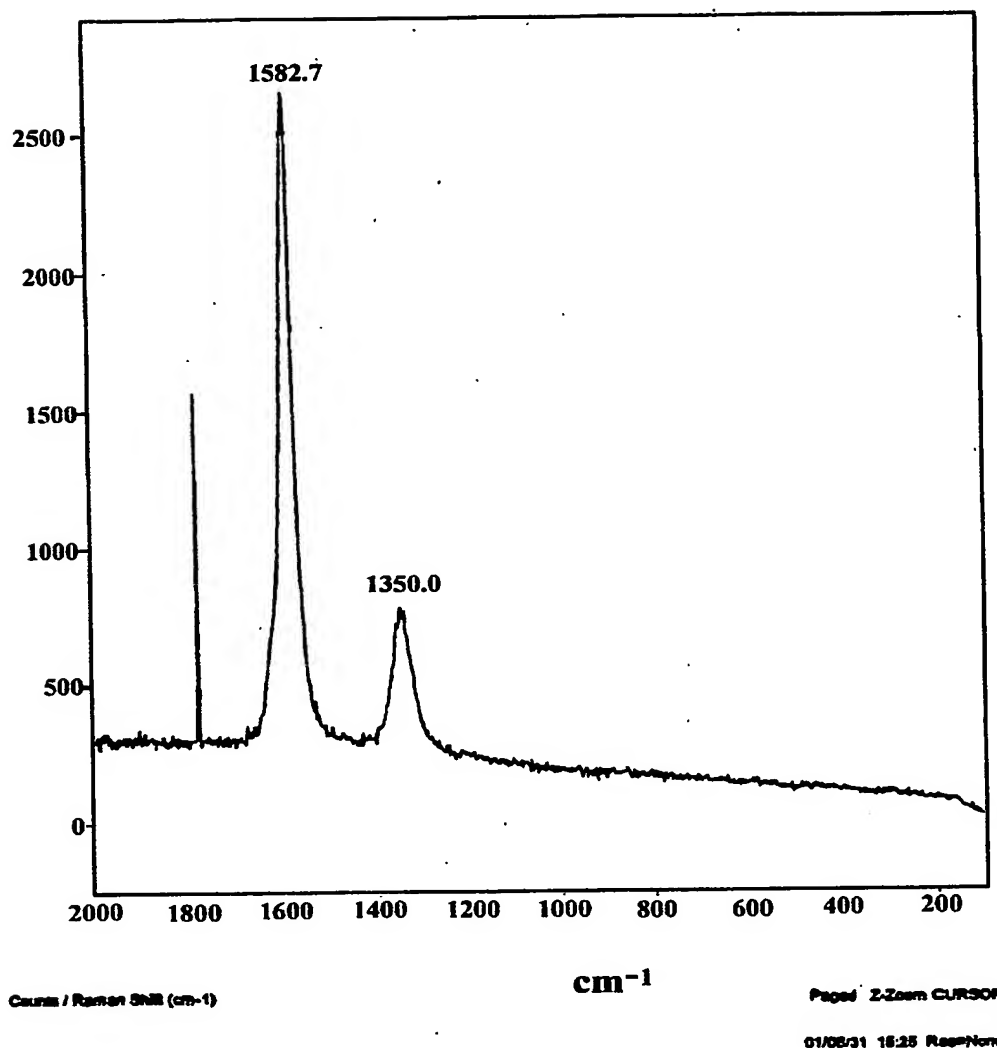
【図2】



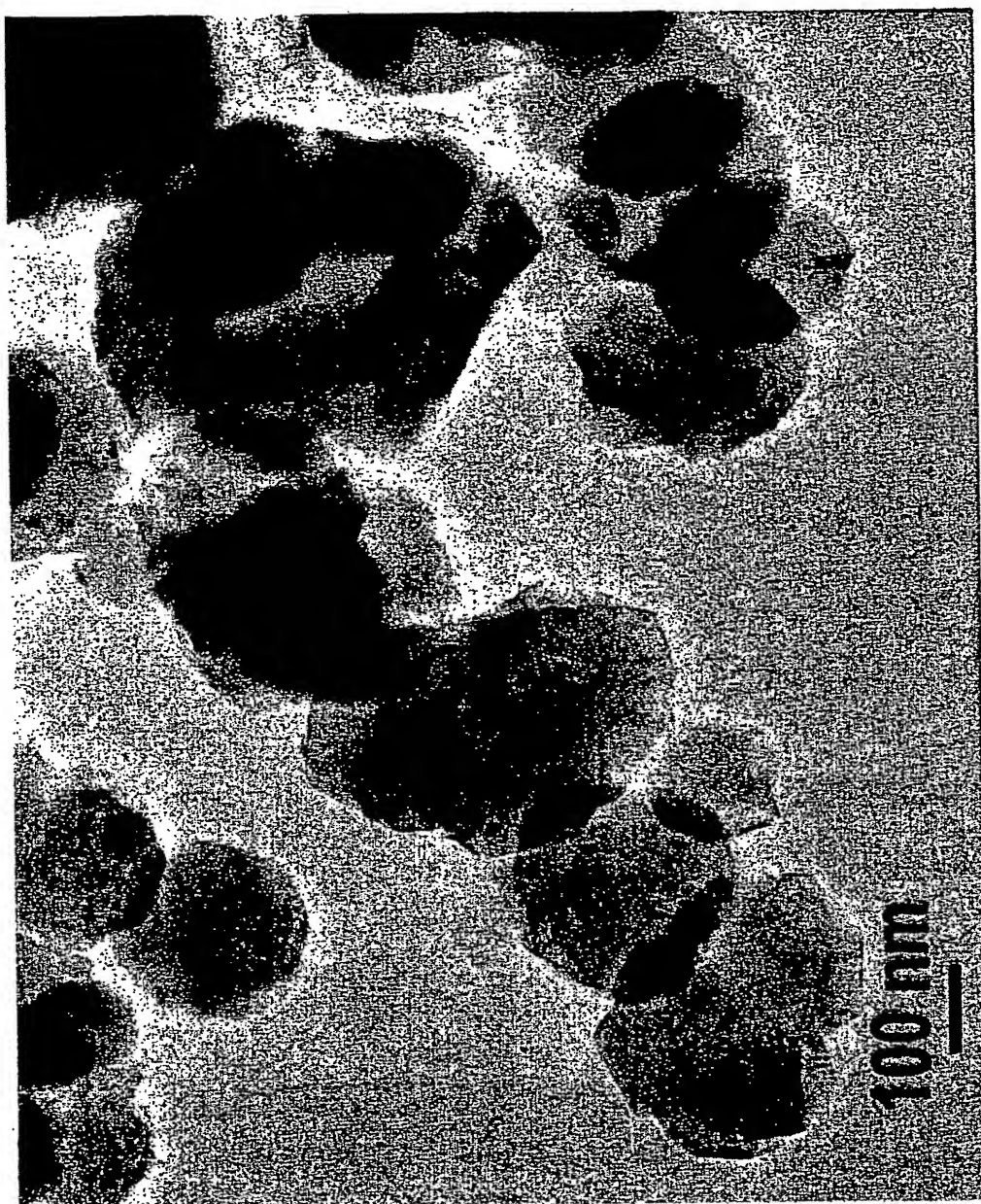
【図3】



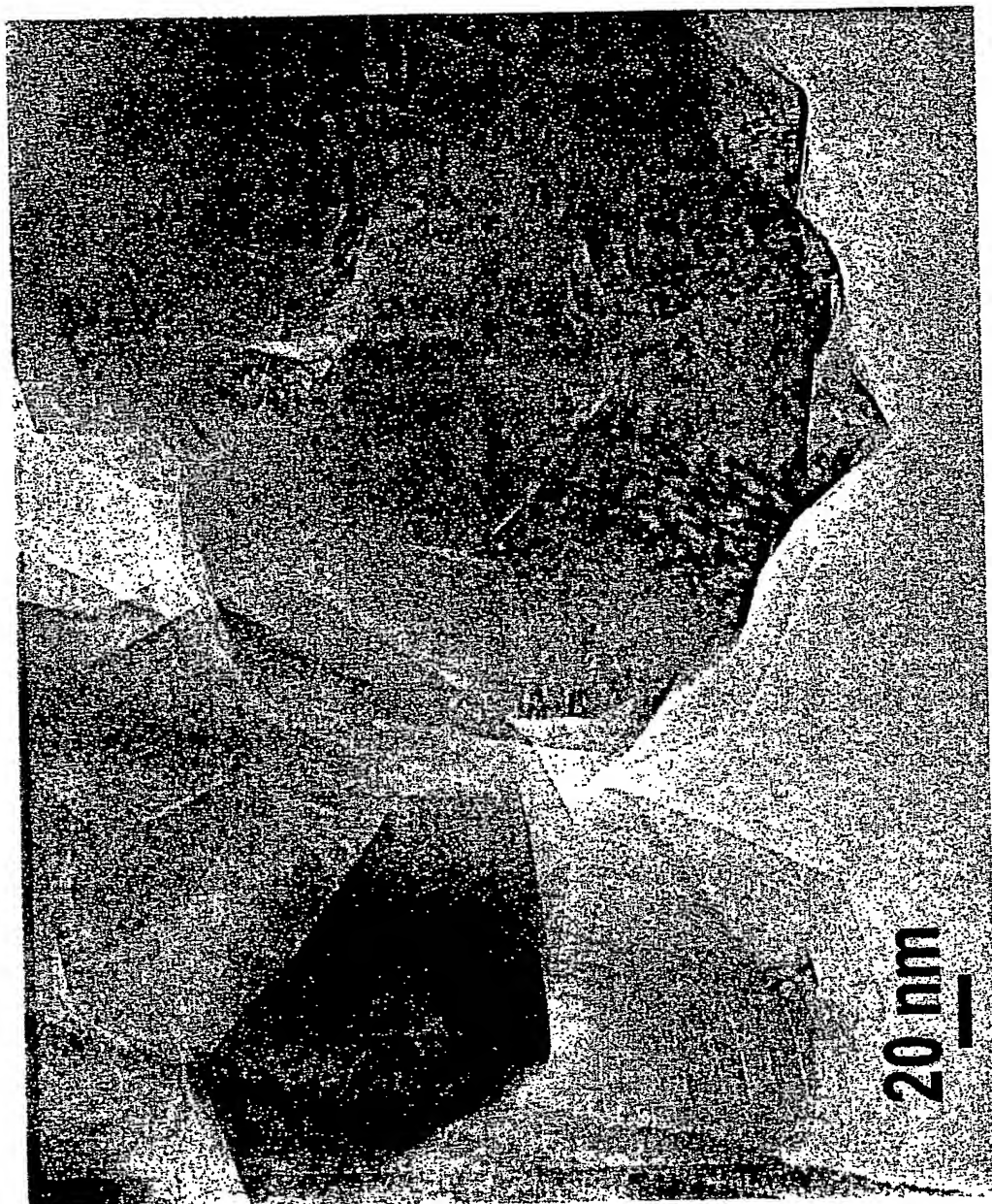
【図 4】



【図 5】



【図6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 この出願の発明は、研磨材、潤滑材等として有用で、化学的に安定で柔らかく、ナノメートルオーダーの微細な球状体であるナノグラファイト球状体と、その直径および形状を制御して製造することのできるナノグラファイト球状体の製造方法を提供する。

【解決手段】 5～10気圧の不活性ガス雰囲気中で、炭素ターゲットに CO_2 レーザーを照射することで、1000℃以上の原子あるいはクラスター状の炭素を発生させることで、複数の多角錐状の多層グラファイトがその頂点を中心にして互いに隙間なく配置された構造を有し、外形が、全体としてもしくは一部として略球形であることを特徴とするナノグラファイト球状体を得る。

【選択図】 図3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [396020800]

1. 変更年月日	1998年 2月24日
[変更理由]	名称変更
住 所	埼玉県川口市本町4丁目1番8号
氏 名	科学技術振興事業団

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004237]

1. 変更年月日	1990年 8月29日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区芝五丁目7番1号
氏 名	日本電気株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000173647]

1. 変更年月日 1991年 4月 9日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都文京区湯島1丁目6番8号
氏 名 財団法人産業創造研究所